

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04288342 A**(43) Date of publication of application: **13.10.92**

(51) Int. Cl.

**C08J 5/12
B29C 65/48
C09J165/00**(21) Application number: **03076945**(22) Date of filing: **15.03.91**(71) Applicant: **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO
LTD**(72) Inventor: **YOSHIDA SOICHI
HARA FUJIO
SEDAKA RYOJI**(54) **BONDING METHOD**

(57) Abstract:

PURPOSE: To enable the bonding of a thermoplastic tricyclodecane resin excellent in strength and heat resistance by using an adhesive prepared by dissolving the same resin in an organic solvent.

CONSTITUTION: A process for bonding a thermoplastic tricyclodecane resin, e.g. a ring-opening (co)polymer of a monomer of the formula (wherein A and B are each H or 1-10C hydrocarbyl; X and Y are each H, halogen or a monovalent organic group; and n is 0 or 1) and/or its hydrogenated derivative, wherein an adhesive prepared by dissolving the same resin in an organic solvent is used. According to the above process, the bonding

strength to the tricyclodecane resin is excellent and so in the heat resistance. Thus it is possible to bond an optical disc, an electrical appliance, a roofing material, an automobile head lamp or an automatic tail lamp cover, each made from this resin, effectively.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-288342

(43) 公開日 平成4年(1992)10月13日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/12		9267-4F		
B 2 9 C 65/48		2126-4F		
C 0 9 J 165/00	J G J	8215-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-76945

(22) 出願日 平成3年(1991)3月15日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 吉田 宗一

東京都中央区築地2丁目11番24号日本合成
ゴム株式会社内

(72) 発明者 原 富士雄

東京都中央区築地2丁目11番24号日本合成
ゴム株式会社内

(72) 発明者 瀬高 良司

東京都中央区築地2丁目11番24号日本合成
ゴム株式会社内

(54) 【発明の名称】 接着方法

(57) 【要約】

【構成】 トリシクロデカン骨格を有する熱可塑性樹脂を接着する際に、トリシクロデカン骨格を有する熱可塑性樹脂を有機溶剤に溶解溶剤に溶解した接着剤を用いることを特徴とする。

【効果】 トリシクロデカン骨格を有する樹脂を強固に接着できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリシクロデカン骨格を有する熱可塑性樹脂を接着する際に、トリシクロデカン骨格を有する熱可塑性樹脂を有機溶剤に溶解した接着剤を用いることを特徴とする接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、トリシクロデカン骨格を有する熱可塑性樹脂の接着方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、トリシクロデカン骨格を有する熱可塑性樹脂は、その光学特性から光ディスク基板に用いられている。光ディスクとしては、コンパクトディスク(CD)、レーザーディスク(LD)、CD-ROM、CD-Iなど、また光ディスク基板に記録膜などを付着させ、レーザーによって情報を書き込んで用いるCD-RやDRAW、または情報の読み書きが繰り返してできるE-DRAWディスクなどの光磁気記録用ディスクがある。これらの光ディスクのうち光磁気記録用ディスクは、通常、基板を2枚貼り合わせたものをハブで接着している。ここで、このハブを接着する際には、一般に知られている紫外線硬化型接着剤、例えばウレタンアクリル系接着剤、エポキシ系接着剤、(メタ)アクリロイル系接着剤などが用いられていた。

【0003】

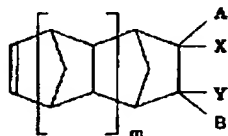
【発明が解決しようとする問題点】 しかし、トリシクロデカン骨格を有する熱可塑性樹脂を紫外線硬化型接着剤を用いて接着しても、十分な接着強度が得られないという問題点があった。

【0004】

【発明を解決するための手段】 本発明は、上記問題点を解決するものとしてトリシクロデカン骨格を有する熱可塑性樹脂を接着するにあたって、トリシクロデカン骨格を有する熱可塑性樹脂を有機溶剤に溶解した接着剤を用いることを特徴とする接着方法を提供するものである。本発明において、トリシクロデカン骨格を有する熱可塑性樹脂としては、例えば下記化1で表わされる少なくとも1種の単量体の開環(共)重合体および/または該開環(共)重合体の水素添加重合体が挙げられる。(以下、これらを「ノルボルネン系(共)重合体」という。)

【0005】

【化1】



(化1中、AおよびBは水素原子または炭素数1~10の炭化水素基であり、XおよびYは水素原子、ハロゲン

2

原子または一価の有機基を示し、mは0または1である。) 上記化1におけるXまたはYが極性基、特に式-(CH₂)_nCOOR'で表わされるカルボン酸エステル基である特定単量体は、得られるノルボルネン系重合体が高いガラス転移温度と低い吸湿性を有するものとなる点で好ましい。上記の化1において、R'は炭素原子数1~12の炭化水素基である。また、nの値が小さいものほど、得られる重合体のガラス転移温度が高くなるので好ましく、さらにnが0である特定単量体は、その合成が容易である点で、また得られる重合体のガラス転移温度が高いものとなる点で好ましい。さらに、上記化1におけるAおよびBはアルキル基、特にメチル基であることが好ましく、特にこのアルキル基が、上記のカルボン酸エステル基が結合した炭素原子と同一の炭素原子に結合されていることが好ましい。また、上記化1においてmが1である特定単量体は、ガラス転移点の高い重合体得られる点でmが0のものより好ましい。

【0006】 上記化1で表わされる特定単量体の具体例としては、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン、トリシクロイ[5.2.1.0^{2,6}]-8-デセン、ペンタシクロ[6.5.1.1^{2,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン、ヘプタシクロ[8.7.0.1^{2,8}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{9,6}.0^{13,16}]-5-イコセン、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-デセン、5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、9-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、その他を挙げることができる。上記の特定単量体は必ずしも単独で用いられる必要はなく、2種以上を用いて開環共重合することもできる。

【0007】 <共重合性単量体>開環重合体は、上記の特定単量体を単独で開環重合させたものであってもよいが、当該特定単量体を共重合性単量体とを開環共重合させたものであってもよい。この場合に使用される共重合性単量体の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]-3-デセンなどのシクロオレフィンを挙げることができる。さらに、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネンなどの主鎖に炭素-炭素間二重結合を含む不

飽和炭化水素系ポリマーなどの存在下に特定単量体を開環重合させてもよい。そして、この場合に得られる開環共重合体の水素添加物は、耐衝撃性の大きい樹脂の原料として有用である。

【0008】＜開環重合触媒＞開環重合反応は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金などの白金族化合物の存在下に行なわれる。また、(a) W、Mo および Re の化合物から選ばれた少なくとも1種と、(b) デミングの周期律表 I A 族元素 (例えば Li、Na、K など)、II A 族元素 (例えば Mg、Ca など)、III B 族元素 (例えば Zr、Cd、Hg など)、IIIA 族元素 (例えば B、Al など)、IVA 族元素 (例えば Si、Sn、P など)、あるいは IVB 族元素 (例えば Ti、Zr など) の化合物であって、少なくとも1つの当該元素-炭素結合あるいは当該元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなる触媒であってもよく、またこの場合に触媒の活性を高めるために、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが添加されたものであってもよい。

【0009】＜開環重合反応溶媒＞上記のメタセシス重合反応のための溶媒として、次の溶媒Aもしくは溶媒Bまたはこれらの混合物が好ましく用いられる。溶媒Aは、溶媒成分(1)と溶媒成分(2)との混合物よりなるものである。溶媒成分(1)としては、炭素数が10以下、好ましくは5~8の脂肪族飽和炭化水素および/または脂肪族飽和炭化水素が用いられる。ここに、脂肪族飽和炭化水素の具体例としては、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタン、デカリンなどを挙げることができる、また脂肪族飽和炭化水素の具体例としては、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンなどを挙げることができる。溶媒成分(2)としては、ジアルキルグリコールエーテルが用いられる。その具体例としては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどを挙げることができる。

【0010】溶媒Aにおける溶媒成分(1)と溶媒成分(2)の混合比〔溶媒成分(1):溶媒成分(2)〕は、通常、重量比で95:5~30:70、好ましくは90:10~40:60とされる。溶媒成分(1)の割合が過大である場合には、溶媒Aの生成重合体に対する溶解度が不十分となり、一方、この割合が過小である場合には、メタセシス開環重合反応の反応活性が低くなって高い重合度の重合体を得ることができない。溶媒B

は、例えばベンゼン、トリエン、キシレン、エチルベンゼンなどの炭素数が6~10の芳香族炭化水素、あるいはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ノナン、デカンなどのアルカン類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類、クロロブタン、ブロムヘキサン、ジクロルエタン、ヘキサメチレンジプロミド、クロルベンゼンなどのハロゲン化アルカン、アリールなどの化合物、酢酸エチル、プロピオン酸メチルなどの飽和カルボン酸エステル類などを挙げることができる。これらの溶媒は1種のみでなく、2種以上を用いることもできる。上記の溶媒によって行なわれるメタセシス開環重合反応において、モノマー濃度は、通常10~40重量%とされる。

【0011】＜開環重合体の分子量＞本発明において水素添加反応の対象とされる開環重合体は、分子量の大きさが固有粘度(η_{inh})で0.2~5.0である範囲のものが好適である。一般的に分子量が大きくなるに従って高い水素添加率を得ることが困難となる傾向がある。開環重合体の分子量は重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても調整することができるが、より好ましくは、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどのα-オレフィン類などを反応系に共存させ、その量を変えることによって調整することが好ましい。

【0012】＜水素添加触媒＞開環重合体の水素添加反応において使用する水素添加触媒としては、①チタン、コバルト、ニッケルなどの有機酸塩またはアセチルアセトン塩と、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、スズなどの有機金属化合物とを組み合わせ、いわゆるチグラータタイプの均一系触媒、②パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウムなどの貴金属を、カーボン、アルミナ、シリカアルミナ、シリカマグネシア、ケイソウ土などの担体に担持した担持型貴金属系触媒、③ロジウム、レニウム、ルテニウムなどの貴金属錯体触媒などを挙げることができる。

【0013】＜水素添加反応触媒＞水素添加反応触媒としては、水素添加される開環重合体の良溶媒であって、しかもそれ自体が水素添加されないものであれば、特に限定されない。具体的には、前記開環重合反応触媒と同様のものを挙げることができる。水素添加反応に供される重合体溶液中の開環重合体の濃度は、通常、1~40重量%とされ、好ましくは3~30重量%、さらに好ましくは5~20重量%とされる。開環重合体の濃度が高すぎると大きい反応速度が得られず、一方、低すぎると経済的に不利となる。

【0014】＜水素添加反応＞水素添加反応の温度は、通常、0~200℃とされ、好ましくは20~150℃、さらに好ましくは30~100℃である。この温度が低い場合には大きい反応速度が得られず、一方、温度が高過ぎると触媒が失活するおそれがあるので好ましく

ない。反応系の圧力は、通常、 $1 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$ とされ、好ましくは $2 \sim 150 \text{ kg/cm}^2$ 、さらに好ましくは $5 \sim 120 \text{ kg/cm}^2$ とされる。圧力が低いと大きい反応速度が得られず、一方、圧力を高くすると大きい反応速度が得られるが、装置として高価な耐圧装置が必要になるので経済的でない。反応に有する時間は、開環重合体の濃度、圧力とも関連するが、通常、30分間～100時間の範囲、好ましくは1時間～30時間の範囲で選定される。次に、トリシクロデカン骨格を有する熱可塑性樹脂を有機溶剤に溶解した接着剤に用いられるトリシクロデカン骨格を有する熱可塑性樹脂は、接着するトリシクロデカン骨格を有する熱可塑性樹脂と同一のものを使用することが好ましい。有機溶剤としては、トリシクロデカン骨格を有する熱可塑性樹脂の良溶媒であればよい。例えば、前記ノルボルネン系(共)重合体を接着するには、接着するノルボルネン系(共)重合体と同一の重合体をノルボルネン系(共)重合体の開環重合時に用いたものと同様の有機溶媒、例えばジシクロメタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、クロロホルム、三塩化エチレン、一塩化ベンゼンなどのハロゲン化炭化水素やテトラヒドロフラン、好ましくはジシクロメタン、クロロホルム、テトラヒドロフランなどに溶解したものを用いる。ここでノルボルネン系(共)重合体は、有機溶媒100重量部に対して、通常、10～250重量部、好ましくは20～100重量部溶解する。

【0015】本発明の接着方法は、例えば光磁気記録用ディスクにおけるハブの接着に好適に用いることができる。例えば、光磁気記録用ディスクの透明基板としてノルボルネン系(共)重合体の水添物を用い、ハブとしても透明基板と同一のノルボルネン系(共)重合体の水添物からなるものを用い、この透明基板とハブを接着する場合に、ノルボルネン系(共)重合体を有機溶剤に溶解した接着剤を用いる。ここでハブを透明基板に接着するには、例えば図1および図2に示されるような方法が挙げられる。図1および図2はハブと透明基板を接着したものの断面図である。図1における1および図2における5はハブ、図1における3、3'および図2における7、7'は透明基板、図1における2および図2における6は接着剤を示す。なお、接着剤は通常、ディスベンサーにより一定量をディスクに流される。本発明の接着方法によれば、トリシクロデカン骨格を有する熱可塑性樹脂同士はもちろん、トリシクロデカン骨格を有する熱可塑性樹脂と他の熱可塑性樹脂、例えばスチレン系樹脂、ゴム強化スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアリレーンスルフィド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリオレフィン系樹脂などや、ゴム、金属などと接着することができる。

【0016】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部および%は、特に断わらない限り重量基準である。また、実施例中の各種の測定は次の通りである。

接着(引張)強度

島津製作所(株)製、オートグラフDSS-2000を使用し、引張速度 5 mm/sec の条件にて接着強度を測定した。

【0017】【実施例1】射出成形機に角柱用金型を取付けて、シリンダー温度 300°C 、金型温度 120°C で射出成形し、 $1/2 \times 1/4 \times 5$ インチのポリカーボネート樹脂と水素化ノルボルネン系樹脂の角柱を得た。この2本の角柱をジシクロメタン100部に対して水素化ノルボルネン系樹脂($n:0.45$)20部を入れ、完全に溶解させた接着剤を用いて接着し、引張強度試験を行なった結果、 41 kg/cm^2 の接着強度が得られた。なお、ポリカーボネート樹脂としては帝人化成社製(AD5503)を用い、水素化ノルボルネン樹脂としては以下のものを用いた。

【0018】<水素化ノルボルネン樹脂>8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン100g、1,2-ジメトキシエタン60g、シクロヘキサン240g、1-ヘキセン25g、およびジエチルアルミニウムクロライド0.96モル/リットルのトルエン溶液3.4ミリリットルを、内容積1リットルのオートクレーブに加えた。一方、別のフラスコに、六塩化タングステンの0.05モル/リットルの1,2-ジメトキシエタン溶液20ミリリットルとパラアルデヒドの0.1モル/リットルの1,2-ジメトキシエタン溶液10ミリリットルを混合した。この混合溶液4.9ミリリットルを、前記オートクレーブ中の混合物に添加した。密栓後、混合物を 80°C に加熱して3時間攪拌を行なった。得られた重合体溶液に、1,2-ジメトキシエタンとシクロヘキサンの2/8(重量比)の混合溶媒を加えて、重合体/溶媒が1/10(重量比)にした後、トリエタノールアミン20gを加えて10分攪拌した。

【0019】この重合溶液に、メタノール500gを加えて30分間攪拌して静置した。2層に分離した上層を除き、再びメタノールを加えて攪拌、静置後、上層を除いた。同様の操作をさらに2回行ない、得られた下層をシクロヘキサン、1,2-ジメトキシエタンで適宜希釈し、重合体濃度が10%のシクロヘキサン-1,2-ジメトキシエタン溶液を得た。この溶液に、20gのパラジウム/シリカマグネシア(日揮化学(株)製、パラジウム量=5%)を加えて、オートクレーブ中で水素圧 40 kg/cm^2 として 165°C で4時間反応させた後、水添触媒をろ過によって取り除き、水添重合体溶液を得た。

また、この水添重合体溶液に、酸化防止剤であるベンタエリスリチルテトラキス〔3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕を水添重合体に対して0.1%加えてから、380℃で減圧化に脱溶媒を行なって、水素化ノルボルネン樹脂を得た。

【0020】〔実施例2〕実施例1において、接着剤としてテトラヒドロフラン100部に対して、水素化ノルボルネン系樹脂30部を混合溶解させた接着剤を用いた以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネート樹脂の角柱と水素化ノルボルネン系樹脂の角柱とを接着し、引張試験を行なった結果、4.8kg/cm²の接着強度が得られた。

【0021】〔実施例3〕実施例1において、接着剤としてジシクロメタン100部に対し、水素化ノルボルネン系樹脂20部を混合溶解させた接着剤を用いた以外は、実施例1と同様にしてポリカーボネート樹脂の角柱と水素化ノルボルネン系樹脂の角柱とを接着し、引張強度試験を行なった結果、4.6kg/cm²の接着強度が得られた。

【0022】〔実施例4〕実施例1において、接着剤としてテトラヒドロフラン100部に対し、水素化ノルボルネン系樹脂40部を混合溶解させた接着剤を用いた以外は、実施例1と同様にして水素化ノルボルネン系樹脂の角柱2本を接着し、引張試験を行なった結果、10.5kg/cm²の接着強度が得られた。

【0023】〔実施例5〕光ディスク専用の射出成形機で光磁気記録媒体用金型にビット、セクター、トラックなどを転写するためのスパンターを取付けたものを用いて、シリンダー温度350℃、金型温度130℃で、130mmφ、1.2mm厚みの水素化ノルボルネン系の樹脂にて基板を成形して得た。この基板に、実施例1と同様

の水素化ノルボルネン系樹脂を用いたハブをテトラヒドロフラン100部に対して、水素化ノルボルネン系樹脂30部を混合溶解した接着剤を用いて接着し、引張試験による接着強度を求めた結果、4.9kgの結果が得られた。

【0024】〔実施例6〕実施例5と同一条件で作られた水素化ノルボルネン系樹脂基板のハブ接着した試験片を、75℃×85%の雰囲気化の条件に50hr、100hr保持した後の接着強度を測定した結果、50hrで4.2kg、100hrで4.5kgであった。

【0025】〔比較例1〕実施例5で得られた光ディスク基板とハブを用いて、紫外線硬化樹脂による接着を実施し、引張試験による測定を行なった結果、2.5kgであった。

【0026】〔比較例2〕比較例2のものを75℃×85%雰囲気下50hr、100hr保持した後の接着強度を測定した結果、50hrで2.0kg、100hrで1.5kgであった。

【0027】

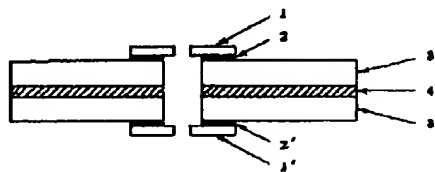
20 【発明の効果】本発明の接着方法によれば、トリシクロデカン骨格を有する熱可塑性樹脂の接着性に優れ、耐熱性にも優れている。このため、トリシクロデカン骨格を有する熱可塑性樹脂からなる光ディスク、電気製品および屋根材と自動車用ヘッドランプとテールカバーなどを効率よく接着できる。

【0028】

【図面の説明】第1図および第2図は、ハブと透明基板とをつけたものの断面図である。

- 1、1'、5 ————— ハブ
- 2、6 ————— 接着剤
- 3、3'、7、7' ———— 透明基板
- 4、8 ————— ホットメルト樹脂

【図1】



(6)

特開平4-288342

【図2】

